

⑤1

Int. Cl.: C 07 d, 85/26

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.: 12 p, 3

⑩

⑪

# Offenlegungsschrift 2 207 576

⑫

Aktenzeichen: P 22 07 576.9

⑬

Anmeldetag: 18. Februar 1972

⑭

Offenlegungstag: 23. August 1973

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: —

⑰

Land: —

⑱

Aktenzeichen: —

⑤4

Bezeichnung: Oxazolidinderivate

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter gem. § 16 PatG. —

⑦2

Als Erfinder benannt: Mangold, Dietrich, Dr., 6903 Neckargemund;  
Zeeh, Bernd, Dr., 6700 Ludwigshafen;  
Pommer, Ernst-Heinrich, Dr., 6703 Limburgerhof

0161077 10

ORIGINAL INSPECTED

Badische Anilin- &amp; Soda-Fabrik AG

Unser Zeichen: O.Z.27 981 Sws/L

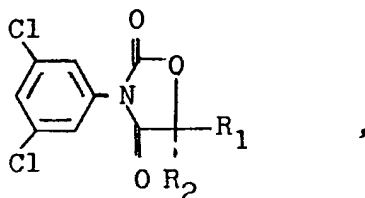
6700 Ludwigshafen, 15.2.1972

Oxazolidinderivate

Die vorliegende Erfindung betrifft neue wertvolle Oxazolidinderivate mit guten fungiziden Eigenschaften, Fungizide, die diese Verbindungen als Wirkstoffe enthalten, und ihre Anwendung als Fungizide.

Es ist bekannt, N-3,5-Dichlorphenyloxazolidine, z.B. das N-3,5-Dichlorphenyl-5,5-dimethyl-oxazolidin-2,4-dion als Fungizid zu verwenden. Es hat jedoch nur eine schwache fungizide Wirkung.

Es wurde gefunden, daß Oxazolidinderivate der allgemeinen Formel



wobei  $R_1$  und  $R_2$  gleich oder verschieden sind und einen Halogenalkenylrest oder einen Alkenylrest,  $R_1$  zusätzlich Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder  $R_1$  und  $R_2$  zusammen einen Methylenrest bedeuten, eine gute fungizide Wirkung haben, die der bekannter Wirkstoffe überlegen ist.

Folgende Verbindungen seien im einzelnen genannt:

N-(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-(1-bromvinyl)-oxazolidin-2,4-dion,  
N-(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-(2-brompropenyl)-2,4-oxazolidin-  
dion,

N-(3,5-Dichlorphenyl)-5-(3-brompropen-1-yl)-2,4-oxazolidindion,

N-(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-vinyl-oxazolidin-2,4-dion,

N-(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-propenyl-oxazolidin-2,4-dion,

N-(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-(2,2-dimethylvinyl)-oxazolidin-  
2,4-dion,

N-(3,5-Dichlorphenyl)-5-propenyl-5-vinyl-oxazolidin-2,4-dion,  
N-(3,5-Dichlorphenyl)-5-methylen-oxazolidin-2,4-dion. Fp 141°C.

Die neuen Verbindungen zeigen eine sehr gute Wirkung gegen phytopathogene Pilze sowie auch gegen Pilze, die industrielle Erzeugnisse zerstören, z.B.

Erysiphe graminis  
Erysiphe cichoriacearum  
Botrytis cinerea  
Monilia fructigena  
Piricularia oryzae  
Pellicularia filamentosa  
Sclerotinia sclerotiorum  
Aspergillus niger  
Chaetomium globosum

Die neuen Verbindungen sind sowohl gegen phytopathogene Pilze als auch gegen Pilze, die auf industriellen Erzeugnissen, z.B. Textilien, Farbanstrichen und zellulosehaltigen Materialien, gedeihen, einsetzbar. Sie dienen insbesondere zur Verhütung und Heilung von Pflanzenkrankheiten, die durch Pilze verursacht werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel können als Lösungen, Emulsionen, Suspensionen oder Stäubemittel angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollen in jedem Fall eine feine Verteilung der wirksamen Substanz gewährleisten.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen können Kohlenwasserstoffe mit Siedepunkten höher als 150°C, z.B. Tetrahydronaphthalin oder alkylierte Naphthaline, oder organische Flüssigkeiten mit Siedepunkten höher als 150°C und einer oder mehreren funktionellen Gruppen, z.B. der Ketogruppe, der Äthergruppe, der Estergruppe oder der Amidgruppe, wobei diese Gruppen als Substituent an einer Kohlenwasserstoffkette stehen oder Bestandteil eines heterocyclischen Ringes sein können, als Spritzflüssigkeiten verwendet werden.

Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulvern) durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen können die Sub-

stanzen als solche oder in einem Lösungsmittel gelöst mittels Netz- oder Dispergiermitteln, z.B. Polyäthylenoxidadditionsprodukten in Wasser oder organischen Lösungsmitteln homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz, Emulgier- oder Dispergiermittel und eventuell Lösungsmittel bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff, z.B. Kieselgur, Talkum, Ton oder Düngemittel hergestellt werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung in Bezug auf die Darstellung der Verbindungen und deren Anwendung.

Die Wirkstoffe können auch gemischt werden mit einem Fungizid, Insektizid, Herbizid, Wachstumsregulator oder Bodendesinfektionsmittel.

#### Beispiel 1

##### N-3,5-Dichlorphenyl-5-methyl-5-vinyl-oxazolidindion

In einer Rührapparatur werden 35 Teile 3,5-Dichlorphenylisocyanat, 26 Teile Vinylmilchsäureäthylester und 5 Teile Triäthylamin in 600 Teilen Benzol 6 Stunden am Rückfluß gehalten. Nach dem Aufkonzentrieren der Reaktionsmischung und der Entfernung des Triäthylamins werden farblose Kristalle (42 Teile) erhalten, die aus Methanol umkristallisierbar sind und dann einen Schmelzpunkt von 104 bis 105°C zeigen.

#### Beispiel 2

##### N-3,5-Dichlorphenyl-5-methyl-5-(1-bromvinyl)-oxazolidindion

30 Teile N-3,5-Dichlorphenyl-5-(1,2-dibromäthyl)-oxazolidin-2,4-dion (Fp 147 bis 149°C) (erhalten aus N-3,5-Dichlorphenyl-5-methyl-5-vinyl-oxazolidindion durch Umsetzung mit Brom) werden in 100 Teilen Benzol mit 5 Teilen K-t-butylat versetzt und 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernung von Salz und Base wird eingeengt. Man erhält farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 90 bis 95°C (Hexan).

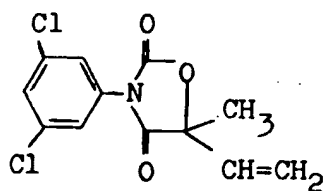
Beispiel 3

Die Wirkstoffe werden einer für das Wachstum des Pilzes *Aspergillus niger* optimal geeigneten Nährlösung in Mengen von 100, 75, 50, 25, 10, 5 und 1 Gewichtsteil(en) pro Million Teile Nährlösung zugesetzt. Es werden jeweils 20 ml der so behandelten Nährlösung in 100 ml Erlenmeyerkolben mit 0,3 mg *Aspergillus*-Pilzsporen beimpft. Die Kolben werden 120 Stunden lang bei 36°C erwärmt und anschließend das Ausmaß der Pilzentwicklung, das bevorzugt auf die Nährlösungsoberfläche erfolgt, beurteilt.

0 = kein Pilzwachstum, abgestuft bis 5 = ungehemmtes Pilzwachstum (Pilzdecke auf der Nährlösungsoberfläche geschlossen)

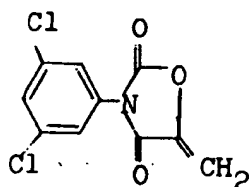
Wirkstoff

Wirkstoffmenge in der Nährlösung  
... Teile pro Million Teile Nährlösung  
100 75 50 25 10 5 1

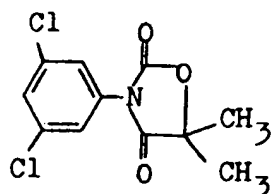


(1)

0 0 0 0 0 2 5



0 0 0 0 3 3 5



(2)

0 1 2 2 3 3 5

(Vergleichsmittel)

Kontrolle (unbehandelt) 5 5 5 5 5 5 5

Beispiel 4

Blätter von in Töpfen gewachsenen Gerstenkeimlingen werden mit wäßrigen Emulsionen aus 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel

besprüht und nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit Oidien (Sporen) des Gerstenmehltaus (*Erysiphe graminis* var. *hordei*) bestäubt. Die Versuchspflanzen werden anschließend im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 75 bis 80 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 10 Tagen wird das Ausmaß der Mehltaupilzentwicklung ermittelt.

0 = kein Befall, abgestuft bis 5 = Totalbefall

Wirkstoff	Befall der Blätter nach Spritzung mit .. %iger Wirkstoffbrühe	
	0,2	0,1
Verbindung 1	0	2
Verbindung 2 (Vergleichsmittel)	4	5
Kontrolle (unbehandelt)	5	5

#### Beispiel 5

Blätter von in Töpfen gewachsenen Gurkenkeimlingen werden mit wäßrigen Emulsionen aus 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel besprüht und nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit Oidien (Sporen) des Gurkenmehltaus (*Erysiphe cichoriacearum*) bestäubt. Die Versuchspflanzen werden anschließend im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 75 bis 80 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 10 Tagen wird das Ausmaß der Mehltaupilzentwicklung ermittelt.

0 = kein Befall, abgestuft bis 5 = Totalbefall

Wirkstoff	Befall der Blätter nach Spritzung mit .. %iger Wirkstoffbrühe	
	0,2	0,1
Verbindung 1	0	2
Verbindung 2 (Vergleichsmittel)	4	5
Kontrolle (unbehandelt)	5	5

#### Beispiel 6

Man vermischt 90 Gewichtsteile der Verbindung 1 mit 10 Gewichtsteilen N-Methyl- $\alpha$ -pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist.

Beispiel 7

20 Gewichtsteile der Verbindung gemäß Beispiel 2 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen Xylol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoäthanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.

Beispiel 8

20 Gewichtsteile der Verbindung gemäß Beispiel 1 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.

Beispiel 9

20 Gewichtsteile der Verbindung gemäß Beispiel 2 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanol, 65 Gewichtsteilen einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.

Beispiel 10

20 Gewichtsteile des Wirkstoffs gemäß Beispiel 1 werden mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin- $\alpha$ -sulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20 000 Gewichts-

teilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.

Beispiel 11

3 Gewichtsteile der Verbindung 1 werden mit 97 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.

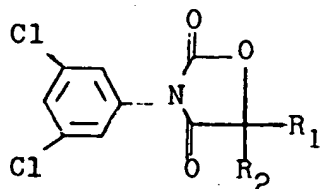
Beispiel 12

30 Gewichtsteile der Verbindung 1 werden mit einer Mischung aus 92 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gewichtsteilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit.



Patentansprüche

- (1) Oxazolidinderivate der allgemeinen Formel



wobei  $R_1$  und  $R_2$  gleich oder verschieden sind und einen Halogenalkenylrest oder einen Alkenylrest,  $R_1$  zusätzlich Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder  $R_1$  und  $R_2$  zusammen einen Methylenrest bedeuten.

2. N-(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-vinyl-oxazolidin-2,4-dion.
3. Fungizid, enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und eine Verbindung gemäß Anspruch 1.
4. Verwendung einer Verbindung gemäß Anspruch 1 als Fungizid.
5. Verwendung einer Verbindung gemäß Anspruch 1 als Microbizid.
6. N-3,5-Dichlorphenyl-5-methylen-oxazolidin-2,4-dion.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG  
SWS